

## Über die Neutralsalzwirkung bei der Hydrolyse des Essigsäureanhydrids.

Von Á. v. Kiss und E. A. Kocsis.

### 1. Einleitung.

Die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids ist mehrfach der Gegenstand Untersuchungen gewesen.<sup>1)</sup> Dank dieser Arbeiten kann der Mechanismus der Reaktion und ihr Verhalten gegenüber verschiedener Stoffe als Katalysatoren, als aufgeklärt betrachtet werden. Die Neutralsalzwirkung betreffend sind aber die Versuchsdaten ziemlich mangelhaft. So haben wir es nicht überflüssig gehalten diese Frage etwas eingehender zu untersuchen. Damit wollten wir feststellen wie sich eine Reaktion von Nulltypus in konzentrierten Salzlösungen verhält. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten.

### 2. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Die Versuche wurden bei  $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$  in einem Jenaer Glaskolben von  $300 \text{ cm}^3$  Inhalt ausgeführt. Zu der vorgewärmten Neutralsalzlösung wurde die entsprechende Menge Essigsäureanhydrid zugegossen und kräftig durchgeschüttelt. Die Proben wurden in entsprechenden Zeiten durch ein Heberrohr in einen mit  $20 \text{ cm}^3$  gesättigten Anilinlösung beschickten Erlenmeyerkolben hineingelassen und nach Gewicht gewogen. Bei der Umrechnung auf  $\text{cm}^3$  wurde die Dichte der Lösung berück-

<sup>1)</sup> Menshutkin und Wasilieff, Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. 21 (1889) 192. van de Staadt. Zeitschr. phys. Chem. 31 (1899) 250. Lumiere und Barbieri, Bull. Soc. Chim. 35 (1906) 625. Benrath, Zeitschr. phys. Chem. 67 (1909) 501. Rivett und Sidwick, Journ. Chem. Soc. 97 (1910) 732. Dustan und Mussel, Chem. Soc. 101 (1911) 565. Orton und Jones, Journ. Chem. Soc. 101 (1912) 1708. Verkade, Dissertation, Delft, 1915. Rec. trav. chim. 35 (1916) 79. Szabó, Zeitschr. phys. Chem. 122 (1926) 405. Berger und Oliver, Rec. trav. chim. 46 (1927) 609. Skrabal, Monatsh. 43 (1927) 493. Caudri, Dissertation, Leiden, 1929. Rec. trav. chim. 49 (1930) 1.

sichtigt. Der Säuregehalt der Proben wurde mit 0,05 n Natronlauge, Phenolphthaleine als Indikator benützt, titriert. Diese Bestimmungsmethode des Essigsäureanhydrids giebt nach den Vorschriften von Menschutkin, Vasilieff und Treadwell<sup>2)</sup> gute Resultate, wenn man immer frisch destilliertes Anilin benützt. Der eventuelle Laugen-bzw. Säurenverbrauch der Anilininlösung wurde bei jeder Versuchsreihe bestimmt und in Korrektion gebracht.

Alle benützten Stoffe waren p. a. Präparate von Merck und von Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Zur Bereitung der Reaktionslösungen wurde aus Jenaer Glasgefäß überdestilliertes Wasser benützt.

### 3. Der Mechanismus der Reaktion und die Berechnung.

Die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids geht nach Benrath,<sup>3)</sup> Dustan und Mussel,<sup>4)</sup> der Stöchiometrischen Gleichung gemäss



vor sich. Bedeuten a und b die mol. Anfangskonzentrationen des Anhydrids und des Wassers und x die bis zur Zeit t hydrolysierte Anhydridmenge, so besteht die Gleichung:

$$dx/dt = k_2(a - x)b \text{ oder integriert: } k_2 = \frac{1}{bt} \ln \frac{a}{a - x} \quad . \quad 1.$$

Da während der Reaktion die Konzentration des Wassers konstant bleibt, so wird oft  $k_2b = k_1$  gesetzt, d. h. die Geschwindigkeitskonstante wird monomolekular berechnet. Diesen Weg haben wir auch befolgt. Da aber bei den, im konzentrierten Salzlösungen ausgeführten Versuchen die Konzentration des Wassers verschieden ausfällt, so haben wir um vergleichbare Werte zu haben die Konstanten auch bimolekular berechnet.

Die Versuchsdaten der früheren Forscher weichen etwas voneinander ab, Bei Rivett und Sidwick<sup>5)</sup> ist  $k_1 = 0,1638$ , bei Verkade<sup>6)</sup> ist  $k_1 = 0,1594$ , bei Caudri<sup>7)</sup> ist  $k_1 = 0,156$ . So haben

<sup>2)</sup> Treadwell. Quant. Analyse, 9. Aufl. 921. 504.

<sup>3)</sup> Benrath. Zeitschr. phys. Chem. 67 (1909) 501.

<sup>4)</sup> Dustan und Mussel, Journ. Chem. Soc. 99 (1911) 565.

<sup>5)</sup> Rivett und Sidwick. Journ. Chem. Soc. 97 (1910) 732.

<sup>6)</sup> Verkade, Diss. Delft, 1915.

<sup>7)</sup> Caudri, diss. Leiden, 1929. Rec. trav. chim. 49 (1930) 1.

wir vor der definitiven Arbeit einige Versuche in reinem Wasser ausgeführt. In der Tabelle 1 sind zwei in verschiede-

Tabelle 1.

t Min.	a - x	k <sub>1</sub>	t Min.	a - x	k <sub>1</sub>
—	0,0706	—	—	0,0558	—
0	584	—	0	436	—
1	500	0,156	1	372	0,159
2	423	0,161	2	317	0,160
3	358	0,163	3	270	0,160
4	309	0,159	5	193	0,163
6	226	0,158	8	124	0,157
Mittel: 0,1594			Mittel: 0,1598		

nen Zeiten ausgeführte Versuche wiedergegeben. Die von uns gewonnenen Daten stimmen miteinander und mit den Versuchsdaten von Verkade und Rice gut überein. Weichen aber ziemlich stark von dem von Skrabal<sup>8)</sup> angegebenen Werte

Tabelle 2.

t Min.	a - x	k <sub>1</sub>	t Min.	a - x	k <sub>1</sub>
0,5 mol. LiCl			4,0 mol. NaCl.		
—	0,0547	—	—	0,0647	—
0	547	—	0	592	—
1	469	0,154	1	563	0,502
3	342	0,157	3	509	0,504
5	237	0,159	7	417	0,501
8	155	0,158	14	293	0,503
Mittel: 0,1570			26	161	0,501
			Mittel: 0,5022		
3,0 mol. KCl.			1,0 mol. KBr.		
—	0,0716	—	—	0,0537	—
0	636	—	0	447	—
1	595	0,0667	1	401	0,109
3	520	0,0672	2	356	0,114
7	397	0,0674	4	292	0,107
13	266	0,0671	7	211	0,107
21	155	0,0673	12	118	0,111
Mittel: 0,06714			Mittel: 0,1096		

<sup>8)</sup> Skrabal, Montash. 43 (1923) 493.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

2,5 mol. $\text{MgCl}_2$			1,0 mol. $\text{BaCl}_2$		
—	0,0531	—	—	0,0532	—
0	523	—	0	418	—
1	478	0,0900	1	366	0,133
4	365	0,0899	3	279	0,135
8	254	0,0903	6	180	0,141
15	136	0,0898	10	107	0,136
25	56	0,0894	16	49	0,134
Mittel: 0,08988			Mittel: 0,1358		
1,0 mol. $\text{LiNO}_3$			5,0 mol. $\text{NaNO}_3$		
—	0,0586	—	—	0,0593	—
0	448	—	0	533	—
1	393	0,131	2	449	0,0380
2	345	0,131	5	442	0,0375
4	263	0,133	10	366	0,0376
7	175	0,134	18	272	0,0374
12	91	0,133	30	171	0,0379
Mittel: 0,1324			Mittel: 0,03768		
1,0 mol. $\text{Li}_2\text{SO}_4$			3,0 mol. $\text{KNO}_3$		
—	0,0630	—	—	0,0657	—
0	406	—	0	579	—
1	306	0,283	3	475	0,0662
2	231	0,282	7	364	0,0663
3	179	0,273	13	346	0,0659
5	96	0,289	21	144	0,0663
8	45	0,275	Mittel: 0,06617		
Mittel: 0,2804					

$k_1 = 0,190$  ab.

Um Raum zu sparen werden von den in Neutralsalzlösungen ausgeführten Versuchen in extenso nur einige wiedergegeben (Tabelle 2). Wie ersichtlich ändern die benützten Neutral-

Tabelle 2 (Fortsetzung).

0,5 mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$			1,5 mol. $\text{Na}_2\text{SO}_4$		
—	0,0449	—	—	0,0726	—
0	376	—	0	501	—
1	322	0,131	1	381	0,274
2	279	0,137	2	287	0,279
4	214	0,135	4	168	0,273
7	147	0,131	6	94	0,279
12	76	0,131		Mittel :	0,2762
	Mittel :	0,1330			
0,5 mol. $\text{K}_2\text{SO}_4$			0,5 mol. $\text{MgSO}_4$		
—	0,0575	—	—	0,0524	—
0	403	—	0	405	—
1	330	0,200	1	324	0,223
2	268	0,204	2	260	0,222
4	181	0,200	4	171	0,216
7	99	0,201	7	91	0,213
12	32	0,192	12	31	0,223
	Mittel :	0,1996		Mittel :	0,2194
0,5 mol. $\text{NaClO}_3$			3,0 mol. $\text{KJ}$		
—	0,0551	—	—	0,0519	—
0	452	—	0	448	—
1	395	0,135	2	414	0,0395
2	348	0,131	5	369	0,0388
3	301	0,136	8	326	0,0398
5	235	0,131	14	265	0,0375
8	155	0,134	21	202	0,0379
	Mittel :	0,1334		Mittel :	0,03855
0,1 mol. $\text{HNO}_3$			2,9 mol. $\text{KNO}_3 + 0,1$ mol. $\text{HNO}_3$		
—	0,0586	—	—	0,0550	—
0	483	—	0	437	—
1	426	0,126	1	392	0,109
2	375	0,127	3	318	0,106
3	328	0,129	6	233	0,105
5	255	0,128	10	155	0,104
7	200	0,126	16	78	0,108
	Mittel :	0,1272		Mittel :	0,1064

Tabelle 2 (Fortssetzung).

0,05 mol. $\text{H}_2\text{SO}_4$			1,45 mol. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ mol. } \text{H}_2\text{SO}_4$		
—	0,0537	—	—	0,0545	—
0	389	—	0	416	—
1	325	0,180	1	308	0,301
2	269	0,185	2	230	0,297
3	223	0,186	3	162	0,314
5	159	0,179	4	118	0,315
7	110	0,181	6	67	0,304
Mittel : 0,1822			Mittel : 0,3103		
0,1 mol. $\text{HCl}$			3,9 mol. $\text{NaCl} + 0,1 \text{ mol. } \text{HCl}$		
—	0,0538	—	—	0,0554	—
0	380	—	0	400	—
1	313	0,193	1	347	0,142
2	260	0,190	3	249	0,158
3	214	0,192	6	163	0,150
5	141	0,198	10	89	0,150
8	80	0,195	16	40	0,144
Mittel : 0,1938			Mittel : 0,1488		
0,1 mol. $\text{HCl} + 1,9 \text{ mol. } \text{LiCl}$					
—	0,0525	—			
0	404	—			
1	324	0,221			
2	257	0,226			
4	164	0,225			
7	085	0,223			
10	045	0,220			
Mittel : 0,223					

salze nicht den Mechanismus der Reaktion. So ist diese Reaktion geeignet zur Untersuchung der Neutralsalzwirkung.

#### 4. Die Neutralsalzwirkung.

Um den Einfluss der Neutralsalze an die Geschwindigkeit der besprochenen Reaktion zu zeigen, wurden in verschiedenen konzentrierten Lösungen einiger Neutralsalze Versuche ausgeführt. Dabei wurden Neutralsalze von verschiedenem Typus ausgesucht und mit der Konzentration derselben wurde so hoch als möglich hinaufgegangen. Da nach den Untersuchungen der

Tabelle 3.

Lösungsm.	$k_1$	b	$k_2$	$f_b$	$k_2/f_b$
H <sub>2</sub> O	0,160	55,2	0,00290	1,000	0,00290
0,5 mol. LiCl	0,157	55,1	285	0,986	289
1,0       "	150	54,5	275	968	284
2,0       "	129	53,2	243	916	265
3,0       "	0977	51,9	188	858	219
4,0       "	0806	50,5	160	791	202
5,0       "	0605	49,2	123	689	176
0,5 mol. NaCl	0,147	55,1	0,00267	0,984	0,00271
0,75       "	140	54,8	265	975	263
1,0       "	132	54,5	241	967	249
2,0       "	101	53,3	189	931	203
3,0       "	0746	52,0	145	888	163
4,0       "	0502	50,9	0986	837	118
5,0       "	0354	49,4	0617	782	0917
0,5 mol. KCl	0,145	54,8	0,00265	0,984	0,00270
1,0       "	126	53,9	234	968	243
2,0       "	0912	52,2	175	932	189
3,0       "	0671	50,5	133	896	143
0,5 mol. KJ	0,133	54,9	0,00242	0,987	0,00245
1,0       "	101	53,9	187	971	193
2,0       "	0577	51,8	111	934	118
3,0       "	0385	49,0	0765	888	0862
4,0       "	0240	44,8	0535	837	0640
5,0       "	0154	42,0	0342	778	0440
0,5 mol. LiNO <sub>3</sub>	0,153	54,9	0,00279	0,983	0,00284
1,0       "	132	53,9	245	959	256
2,0       "	105	51,7	203	919	221
3,0       "	0808	49,7	163	867	188
4,0       "	0659	47,5	139	803	173
5,0       "	0524	44,6	115	740	155
0,5 mol. NaNO <sub>3</sub>	0,135	54,8	0,00247	0,983	0,00251
1,0       "	115	53,9	213	966	221
2,0       "	0873	52,3	167	933	179
3,0       "	0656	50,3	131	900	146
4,0       "	0485	48,3	100	850	118
5,0       "	0377	46,2	0816	833	0980

Tabelle 3 (Fortsetzung).

0,5 mol. $\text{KNO}_3$	0,134	54,5	0,00246	0,985	0,00250
1,0     "     "	116	53,6	216	973	222
2,0     "     "	0876	52,1	168	943	178
3,0     "     "	0662	49,7	133	914	146

erwehnten Forscher der Absolutwert der Geschwindigkeitskonstanten von der Anfangskonzentration des Anhydrids etwas abhängt, so wurden alle Versuche praktisch bei gleicher Anhydridkonzentration ausgeführt. Die Versuchsdaten wurden in den Tabellen 3—5 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Lösungsm.	$k_1$	b	$k_2$
0,5 mol. $\text{KBr}$	0,133	54,5	0,00244
1,0     "     "	110	53,6	205
2,0     "     "	0774	51,4	151
3,0     "     "	0464	49,2	0943
4,0     "     "	0298	47,3	0630
0,25 mol. $\text{MgCl}_2$	0,147	55,2	0,00266
0,5     "     "	138	55,1	251
1,0     "     "	125	54,5	229
1,5     "     "	112	53,9	208
2,0     "     "	0987	53,1	186
2,5     "     "	0899	52,5	171
0,25 mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,148	54,8	0,00270
0,5     "     "	133	53,9	247
1,0     "     "	115	52,2	220
1,5     "     "	0945	50,5	187
2,0     "     "	0752	48,9	154
2,5     "     "	0614	47,0	131
0,20 mol. $\text{Li}_2\text{SO}_4$	0,213	55,3	0,00385
0,5     "     "	236	55,0	429
1,0     "     "	280	54,3	515
1,5     "     "	320	53,6	599
0,05 mol. $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,174	55,1	0,00316
0,25     "     "	204	55,1	370
0,38     "     "	212	55,0	386
0,50     "     "	221	55,0	402
1,0     "     "	247	54,9	450
1,0     "     "	276	53,4	517



Tabelle 4 (Fortsetzung).

0,05 mol. $K_2SO_4$	0,163	55,1	0,00296
0,25 "	193	55,0	358
0,50 "	200	54,9	364
0,25 mol. $MgSO_4$	0,172	55,4	0,00311
0,50 "	219	55,3	396
0,75 "	243	55,2	440
1,0 "	273	55,0	496
1,25 "	243	54,9	443
1,50 "	171	54,8	312
0,5 mol. $NaClO_3$	0,133	54,6	0,00243
1,0 "	118	53,6	220
2,0 "	0861	51,4	167
3,0 "	0576	49,1	117

Wie ersichtlich wird die Hydrolyse von Nitraten, Chloriden, Bromiden, Jodiden und Chloraten verlangsamt, von Sulfaten beschleunigt (Siehe die  $k_2$ -Werte der Tabellen 3—5.). Diese verlangsamende bzw. beschleunigende Wirkung hängt von dem Salztypus bzw. von der Salzkonzentration stark ab.

Tabelle 5.

Lösungsm.	$k_1$	b	$k_2$
0,05 $H_2SO_4$	0,182	55,2	0,00330
0,05 $H_2SO_4$ + 0,2 $Na_2SO_4$	0,216	55,1	392
" + 0,45 "	230	55,0	418
" + 0,95 "	260	54,9	474
" + 1,45 "	310	53,4	581
0,05 $H_2SO_4$ + 0,2 $MgSO_4$	0,200	55,4	0,00361
" + 0,45 "	218	55,3	394
" + 0,70 "	260	55,2	471
" + 0,95 "	264	55,0	480
" + 1,20 "	290	54,9	545
" + 1,45 "	328	54,8	599
0,1 HCl	0,194	55,2	0,00351
0,1 HCl + 0,4 NaCl	0,200	55,2	0,00363
" + 0,9 "	203	54,5	373
" + 1,9 "	178	53,3	334
" + 2,9 "	163	52,0	313
" + 3,0 "	149	50,9	293

Tabelle 5 (Fortsetzung).

0,1 HCl + 0,4 LiCl	0,187	55,1	0,00339
" + 0,9 "	198	54,5	363
" + 1,9 "	223	53,2	419
" + 2,9 "	265	51,9	511
" + 3,9 "	317	50,5	594
0,1 HNO <sub>3</sub>	0,127	55,2	0,00230
0,1 HNO <sub>3</sub> + 0,4 KNO <sub>3</sub>	0,174	54,8	0,00318
" + 0,9 "	162	53,9	301
" + 1,9 "	130	52,3	249
" + 2,9 "	107	50,3	213

Wenn die  $\log_2$ -Werte als Ordinaten und die dazugehörigen mol. Salzkonzentrationen als Abszissen aufgetragen werden (Siehe Fig. 2 und 3), bekommt man Kurven mit sehr verschiedenem Verlauf. Dieser Umstand lässt vermuten, dass die Neutralsalzwirkung von mehreren Faktoren hervorgerufen wird. Diese Komponenten der Neutralsalzwirkung auseinanderzuholen ist unsere weitere Aufgabe.

### 5. Die Komponenten der Neutralsalzwirkung.

Die Brönstedsche<sup>9)</sup> Aufspaltung der Geschwindigkeitskonstante

$$k = h_r h_m f_a f_b / f_{ab} = h_r h_m F \dots \dots \dots 2.$$

gibt die Wege an, wie die Faktoren der Neutralsalzwirkung auseinandergeholt werden können. Hier ist  $k$  die übliche Geschwindigkeitskonstante,  $h_r$  charakterisiert die Reaktion,  $h_m$  das Medium.  $f_a$  und  $f_b$  bzw.  $f_{ab}$  sind die Aktivitätskoeffizienten der Ausgangsstoffe bzw. des kritischen komplexes. Wird von den Neutralsalzen  $h$  geändert, so spricht man von der Mediumwirkung. Die Änderung von  $F$  wird als die primäre kinetische Salzwirkung angesehen. Die sekundäre kinetische Salzwirkung und die Katalyse fallen ausserhalb der Rahmen dieser Gleichung. Zur Anwendung der Gleichung 2 ist vor Allem nötig, dass wir über die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren der untersuchten Reaktion orientiert seien.

Bei dieser Reaktion wird laut der in verdünnten Lösun-

<sup>9)</sup> Brönsted, Zeitschr. phys. Chem. 115 (1925) 337.

gen gewonnenen Versuchsdaten<sup>10</sup> eine Katalyse bestehen, hervorgerufen durch die Kationen und Anionen der benutzten Neutralsalze. Diese Wirkung ist in konzentrierten Salzlösungen zahlmässig nicht bekannt und kann aus später erwehnenden Gründen experimentell schwerlich festgestellt werden.

Bei den hydrolytischen Vorgängen, so auch bei dieser Reaktion ist die Geschwindigkeitskonstante ein Aggregat von der Form<sup>11)</sup>

$$k = \frac{w}{z} k_a + z k_s + k_w \quad . . . . . 3.$$

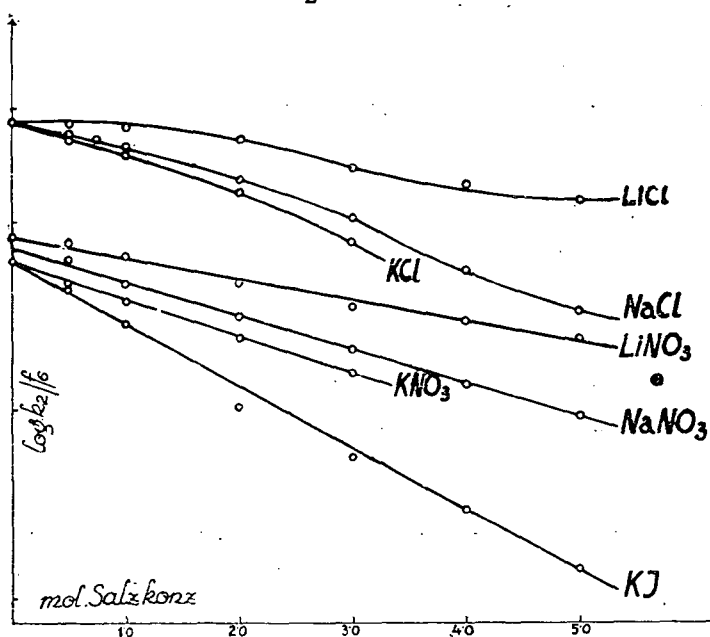


Fig. 1

Hier ist  $w = 10^{-14}$  der Ionenprodukt des Wassers,  $z$  die Wasserstoffionenkonzentration,  $k_a$  die alkalische,  $k_s$  die Säure- und  $k_w$  die Wasserverseifungskonstante. So hat man es bei der Untersuchung der Neutralsalzwirkung mit drei, der Gleichung 2 analogen Formeln zu tun. Bei der Hydrolyse des Essigsäureanhydrides sind die Verhältnisse laut Skrabals<sup>12)</sup> Versuchsdaten

<sup>10)</sup> Kilpatrik, Journ. Amer. Chem. Soc. 50 (1930) 2891.

<sup>11)</sup> Skrabal, Montash. 43 (1927) 322.

<sup>12)</sup> Skrabal, Monatsch. 43 (1927) 322.

mindestens in verdünnten Lösungen einfacher. Bei 25° C sind nämlich  $k_s = 0,19$ ,  $k_b = 4,4 \cdot 10^6$ ,  $k_w = 0,19$  und das Verseifungsminimum liegt bei  $P_h = 3,5$ . So sind z. 0,39 und w/z  $4,4 \cdot 10^6$  in neutralen Lösungen klein gegenüber 0,19. D. h. in solchen Fällen ist die Hydrolyse eine reine Wasserverseifung. In konzentrierten Salzlösungen werden die Verhältnisse wegen der sekundären kinetischen Salzwirkung etwas verwickelter.

Durch die sekundäre kinetische Salzwirkung wird die Konzentration des Anhydrids durch die Entstehung von reaktionsfähigen bzw. reaktionsträgen Komplexen kaum geändert. Durch die sekundäre kinetische Salzwirkung wird aber die Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels geändert. Als Folge dieser Wirkung kann, wenn das Verseifungsminimum überschritten wird, zum Vorschein kommen, die Säuren- oder die Basenverseifung.

Da die Brönstedtsche Gleichung 2 an die reine Wasserverseifung angewendet wurde, so müssen die in konzentrierten Salzlösungen gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten von diesen Wirkungen befreit werden. Dazu ist es aber nötig, dass  $k_s$  und  $k_b$  in den, als Lösungsmittel benützten Neutralsalzen bestimmt werden.<sup>13)</sup> Dies ist eine langwierige und umständliche Arbeit, deren Wege erst geebnet werden müssen. Wenn dies gelingen wird, werden wir an diese Frage zurückkommen. Diesmal wollen wir versuchen, inwieweit nach Vernachlässigung der sekundären kinetischen Salzwirkung und Katalyse die Gesetze der Mediumwirkung festgestellt werden können.

Da  $h_r$  und  $h_m$  einstweilen separiert nicht bestimmt werden können, so werden wir versuchen die Änderung von  $h_m$  bezogen an reines Wasser als Lösungsmittel, zu verfolgen. Dazu ist es nötig, dass die primäre kinetische Salzwirkung eliminiert wird. Dazu sind die Aktivitätskoeffizienten der Reaktionskomponenten bzw. des kritischen Komplexes in den als Lösungsmitteln benützten Neutralsalzen nötig.

Die Aktivitätskoeffizienten des Wassers ( $f_b$ ) sind aus Tensionsmessungen bekannt. Die Aktivitätskoeffizienten des An-

---

<sup>13)</sup> Die für verdünnte wässrige Lösungen gültigen  $k_s$  und  $k_b$  Werte können, wegen den unbekannten kinetischen Salzwirkungen bzw. Mediumwirkungen der Basen- und Säurenverseifung nicht verwertet werden.

hydrids ( $f_i$ ) stehen uns nicht zur Verfügung. Die Aktivitätskoeffizienten des kritischen Komplexes ( $f_{ab}$ ) können experimentell nicht bestimmt werden. Angenommen, dass  $f_a/f_{ab}$  von Einz nicht sehr verschieden sein wird, eine mit gewisser Annäherung richtige Annahme, so können die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  durch Division mit  $f_b$  von dem Einflusse des F-Faktors befreit werden.<sup>14</sup> Diese Daten findet man unter  $k_2/f_b$  in der Tabelle 3 zusammengestellt.<sup>15</sup>)

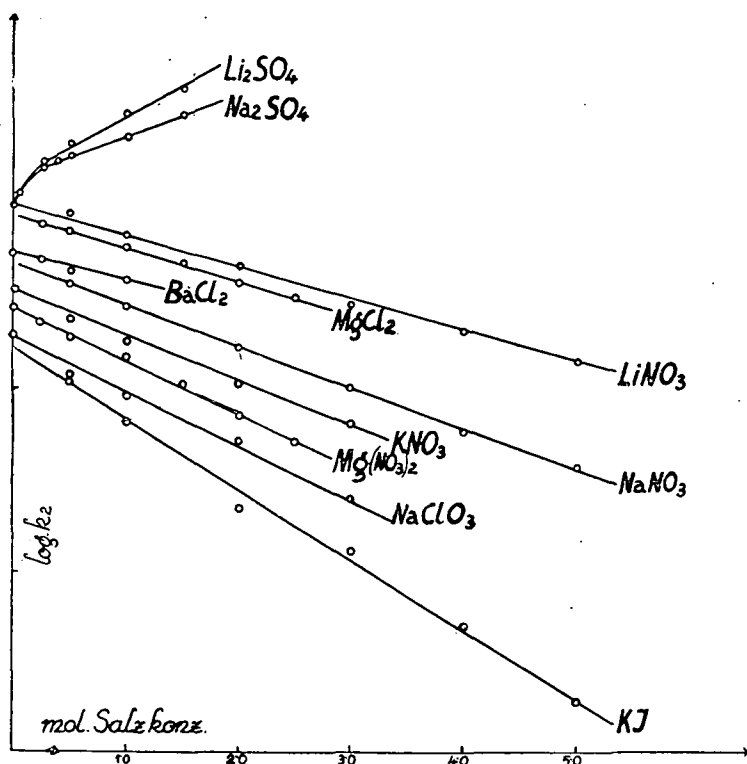
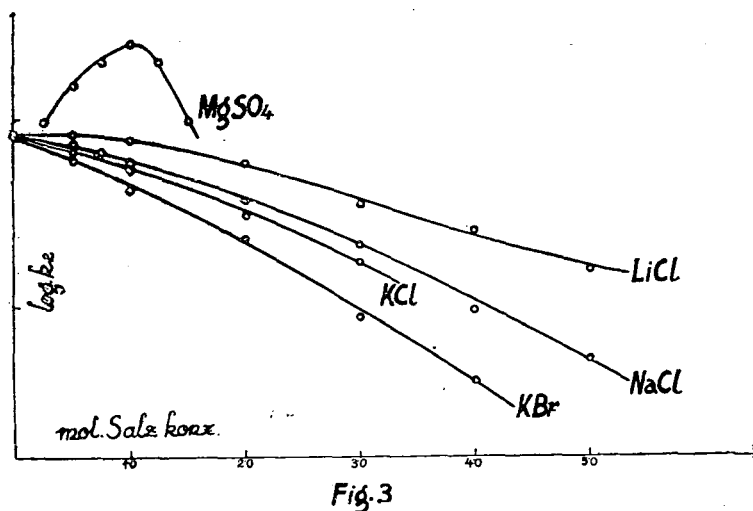


Fig. 2

<sup>14</sup>) Die benützten  $f_a$ -Werte haben wir aus den Versuchsdaten von Paerce und Nelson, Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 3544. bzw. Landolt-Börnstein-Roth. Phys. Chem. Tab. 5. Aufl. 2. 1383. berechnet bzw. graphisch ermittelt. Da diesen Operationen gewisse Fehler anhaften, so schwanken die  $k_2'/f_b$ -Werte stärker, als die  $k_2$ -Werte. Dies zeigt der Vergleich der entsprechenden Kurven der Figuren 1 bzw. 2—3.

<sup>15</sup>) Bei den übrigen Salzen konnten diese Berechnungen nicht durchgeführt werden, weil uns die entsprechenden Tensionsdaten nicht zur Verfügung standen.

Wenn die  $\log k_2/f_b$ -Werte gegen die mol. Salzkonzentrationen aufgetragen werden (Siehe Fig. 1.), so bekommt man bei  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KJ}$  Geraden mit verschiedener Neigung, die aus einem gemeinsamen Anfangspunkte ( $k_2$  für reines Wasser) herausgehen. Bei  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  haben die Kurven eine schwache Krümmung. Werden bei den erwähnten Salzen anstatt  $\log k_2/f_b$  die  $\log k_2$ -Werte gegen die mol. Salzkonzentrationen aufgetragen, so bekommt man Kurven die den gleichen Verlauf zeigen (Siehe Fig. 2. und 3.). Bei Salzen, bei welchen ein linearer Zusammenhang gefunden wurde, ist nur die Neigung der Geraden verschieden. Demzufolge kann man bei Sal-



zen, bei welchen die  $k_2/f_b$ -Werte nicht berechnet werden konnten auch die  $k_2$ -Werte zur Untersuchung der Mediumwirkung verwenden.

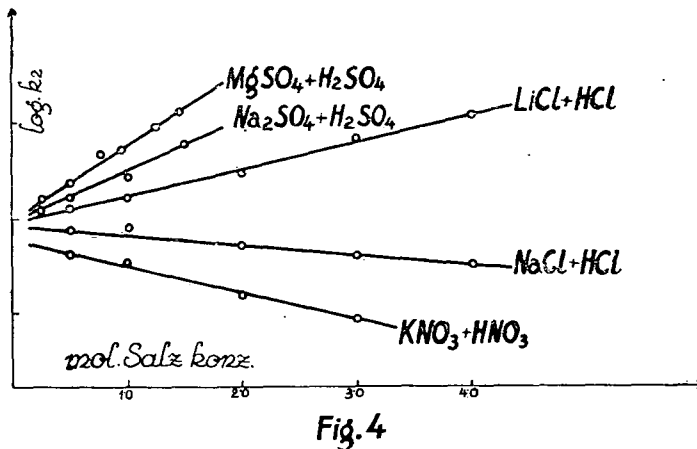
Wenn die  $\log k_2$ -Werte gegen die mol. Salzkonzentrationen aufgetragen werden (Siehe die Fig. 2. und 3.)<sup>16)</sup> bekommt man bei  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Geraden mit verschiedener Neigung, die —  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ausgenommen — aus einem gemeinsamen Anfangspunkte herausgehen. Bei  $\text{KCl}$  und  $\text{KBr}$

<sup>16)</sup> Um das gegenseitige Schneiden der Kurven zu vermeiden wurden in einigen Fällen die  $\log k_2$ -Werte längs der Ordinatenaxe verschoben.

sind die Kurven nur ganz schwach, bei NaCl und LiCl etwas stärker, gekrümmt. Bei  $\text{MgSO}_4$  hat die Kurve bei 1,5 mol. Salzkonzentration ein Maximum (Siehe Fig. 3.).

Da es laut den früher besprochenen Versuchsergebnissen sehr unwahrscheinlich ist, dass die reine Mediumwirkung bei den einzelnen Salzen so ein verschiedenes Bild zeigen wird, so werden die  $k_2$ -Werte bei den Salzen NaCl, LiCl, KCl, KBr und  $\text{MgSO}_4$  infolge der sekundären kinetischen Salzwirkung entstellt sein. Diese Wirkungen können aber aus obenerwähnten Gründen einstweilen nicht eliminiert werden. So kann es auch nicht festgestellt werden, wie ihre Mediumwirkung ist.

Um zu sehen wie stark bei den einzelnen Salzen die sekundäre kinetische Salzwirkung stört, haben wir die früheren



Versuche bei NaCl, LiCl,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  in Gegenwart von starken Säuren wiederholt. Dadurch haben wir mindestens die Wasserstoffionenkonzentration praktisch konstant gehalten. Die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen bleibt aber noch eine Funktion der Salzkonzentration. Wenn die  $\log k_2$ -Werte gegen die Salzkonzentrationen aufgetragen werden, bekommt man bei allen fünf Salzen einen linearen Zusammenhang (Siehe Fig. 4.).<sup>17</sup> Ein Zeichen dafür, dass die durch die sekundäre kinetische Salzwirkung verursachten  $P_h$ -Ände-

<sup>17</sup>) Der Anfangspunkt der Geraden ist verschieden wegen der verschiedenen katalytischen Wirkung der benützten Säuren.

rungen der Lösungsmittel die Abweichungen von dem linearen Zusammenhang verursacht haben. So ist es wahrscheinlich, dass die reine Mediumwirkung ein einfaches Gesetz folgen wird, d. h. der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante wird sich mit der Salzkonzentration linear ändern. Dies zu bekräftigen sind Versuche im Gange.

### **Zusammenfassung.**

Es wird die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Essigsäureanhydrids bei 25° C in verschiedenen konzentrierten Lösungen der Neutralsalze LiCl, NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KBr, KJ, NaClO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und MgSO<sub>4</sub> gemessen.

An Hand dieses Versuchsmaterials werden die Komponenten der Neutralsalzwirkung besprochen und ihre Auseinanderholung versucht.

Es wird darauf hingewiesen, dass die reine Mediumwirkung ein einfaches Gesetz folgen wird, d. h. der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante wird sich mit der Salzkonzentration linear ändern.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

---

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefellerfonds für die Unterstützung dieser Arbeit bestens danken.

Szeged (Ungarn) 2. Chemisches Institut der Universität.  
Mai 1933.